



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 24 OCT 2003	
WIPO	PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

1er dépôt

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle-Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

N° 55-1328



25 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

Réserve à
L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

REMISE DES PIÈCES DATE 15 JUL. 2002 LIEU 38 INPI GRENOBLE N° D'ENREGISTREMENT 0208897 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 15 JUL. 2002 PAR L'INPI		⑪ NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet Michel de Beaumont 1 rue Champollion 38000 GRENOBLE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B5655			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
⑫ NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de Brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° Date / /	
Transformation d'une demande de brevet européen		N° Date / /	
⑬ TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDÉ DE DÉTERMINATION DE L'IMPÉDANCE D'UN SYSTÈME ÉLECTROCHIMIQUE			
⑭ DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date / / Pays ou organisation Date / / <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé "Suite"	
⑮ DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé "Suite"	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
ADRESSE	Rue	46, Avenue Félix Viallet	
	Code postal et ville	38031	GRENOBLE CEDEX 1
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

BEST AVAILABLE COPY

PROCÉDÉ DE DÉTERMINATION DE L'IMPÉDANCE D'UN SYSTÈME
ÉLECTROCHIMIQUE

Pour la détermination des propriétés et des qualités d'un système électrochimique (tel qu'une pile, une batterie, un système de dépôt électrolytique, un système d'analyse d'un milieu) et la prévision de son fonctionnement futur, l'un des
5 paramètres dont la connaissance est essentielle est l'impédance de ce système.

De façon générale, un système électrochimique comprend, dans un milieu électrolytique, deux électrodes principales - une électrode de travail et une contre-électrode. Une
10 électrode de référence est disposée au voisinage de l'électrode de travail et est utilisée en relation avec celle-ci pour effectuer diverses opérations de mesure ou de régulation. Dans la suite du présent texte les tensions et courants mentionnés correspondent à des mesures effectuées entre une électrode de
15 travail et l'électrode de référence correspondante.

L'impédance d'un système électrochimique correspond au rapport tension sur courant. Il est connu que pour mesurer rapidement la valeur de cette impédance en fonction de la fréquence, il est souhaitable de calculer le rapport des transformées de
20 Fourier discrètes (DFT) de la tension et du courant. Pour cela, on applique entre une électrode de référence et une électrode de

travail d'une cellule électrochimique un signal d'excitation de faible amplitude et on mesure à des intervalles de temps égaux ΔT , N valeurs successives $e(n)$ et $i(n)$ de la tension et du courant, avec $1 \leq n \leq N$. L'expression générale des transformées de Fourier discrètes $E(f_m)$ et $I(f_m)$ de la tension et du courant
 5 pour une séquence de N points est :

$$E(f_m) = \Delta T \sum_{n=1}^N e(n) \exp(-2\pi j f_m n \Delta T) \quad (1)$$

$$I(f_m) = \Delta T \sum_{n=1}^N i(n) \exp(-2\pi j f_m n \Delta T) \quad (2)$$

où j désigne le nombre complexe dont le carré est -1 , N le
 10 nombre de points de mesure, ΔT l'intervalle d'échantillonnage. Le calcul de transformée de Fourier discrète peut être effectué pour $N/2$ valeurs de fréquence f_m , avec $0 \leq m < (N/2)-1$, N étant un nombre pair. Ces $N/2$ fréquences discrètes sont régulièrement réparties entre 0 et $1/2\Delta T$ ($0 \dots 1/m\Delta T \dots 1/2\Delta T$).

15 L'impédance complexe pour une fréquence f_m donnée est alors égale à :

$$Z(f_m) = E(f_m) / I(f_m). \quad (3)$$

Les méthodes de mesure d'impédance utilisées dans la pratique, diffèrent principalement par le type de signal d'excitation du système : sinusoïdal, multi-sinusoïdal, bruit blanc,
 20 etc. Une excitation sinusoïdale est de loin le procédé le plus utilisé car il s'avère être le plus précis. Le procédé consiste à imposer une régulation sinusoïdale à la cellule électrochimique avec un signal de petite amplitude et à enregistrer la
 25 réponse de la cellule en courant et en tension. Le rapport des transformées de Fourier de la tension et du courant à la fréquence du sinus donnera la valeur de l'impédance à cette fréquence. Le spectre des fréquences est balayé en modifiant la fréquence d'excitation.

30 Dans la théorie des systèmes électriques, l'expression de l'impédance (équation (3)) est correcte à condition que le système analysé soit linéaire et stationnaire et que des perturbations ne soient pas apportées par des phénomènes extérieurs au

système. Dans le cas des systèmes électrochimiques, le respect de ces conditions impose des précautions particulières. La fonction de transfert d'un système électrochimique est généralement non linéaire mais on peut la considérer comme linéaire sur une petite portion. C'est pour cela qu'on utilise un signal d'excitation de faible amplitude. En conséquence, le rapport signal/bruit diminue et on doit augmenter le temps de mesure, c'est-à-dire le nombre de points de mesure pour éliminer le bruit par une intégration de la réponse. En revanche, l'allongement du temps de mesure pose des problèmes quand à la stationnarité du système électrochimique. Dans beaucoup de cas réels, la condition de stationnarité ne peut pas être remplie. Les causes sont multiples : relaxation du potentiel, relaxation du courant, relaxation des concentrations. Dans ces conditions, si le temps de mesure est suffisamment long pour que l'on ait un bon rapport signal/bruit, le système n'est pas stationnaire pendant la durée de mesure et l'impédance calculée n'a plus grande signification, notamment aux basses fréquences (par exemple inférieures au hertz) où les problèmes de non-stationnarité sont particulièrement aigus.

Divers procédés ont été proposés pour résoudre ce problème de non stationnarité des systèmes électrochimiques, mais aucun n'a donné de solution satisfaisante.

Ainsi, un objet de la présente invention est de prévoir un nouveau procédé de calcul de l'impédance d'un système électrochimique permettant de s'abstraire des erreurs liées à la non stationnarité du système.

Pour atteindre cet objet, la présente invention prévoit un procédé de détermination de l'impédance complexe $Z(f_m)$ d'un système électrochimique non stationnaire, comprenant les étapes suivantes :

mettre le système dans un état de tension choisi et lui appliquer un signal sinusoïdal de fréquence f_m ,

mesurer immédiatement après des valeurs successives de la tension et du courant à des intervalles de temps réguliers ΔT ,

calculer les transformées de Fourier discrètes de la tension ($E(f)$) et du courant ($I(f)$), la transformée de la tension étant calculée pour la seule fréquence f_m du signal sinusoïdal et la transformée du courant étant calculée pour la fréquence f_m et pour deux fréquences adjacentes f_{m-1} et f_{m+1} de part et d'autre de la fréquence f_m , et

calculer l'impédance selon la formule suivante :

$$Z(f_m) = E(f_m) / I^*(f_m)$$

où I^* désigne un courant corrigé tel que :

$$\text{Re}[I^*(f_m)] = \text{Re}[I(f_m)] - \{\text{Re}[I(f_{m+1})] + \text{Re}[I(f_{m-1})]\} / 2$$

$$\text{Im}[I^*(f_m)] = \text{Im}[I(f_m)] - \{\text{Im}[I(f_{m+1})] + \text{Im}[I(f_{m-1})]\} / 2.$$

Un mode de réalisation particulier de la présente invention sera exposé à titre non-limitatif en relation avec la figure jointe qui représente le spectre d'amplitude en fonction de la fréquence d'un système électrochimique soumis à une excitation sinusoïdale de faible amplitude et à un échelon de tension.

Tout d'abord, on notera que, comme le potentiel appliqué est imposé par l'instrument d'analyse, la non stationnarité du système ne peut se manifester que par des fluctuations de courant.

La présente invention se base sur l'analyse du comportement d'un système électrochimique soumis à un échelon de tension. La DFT de la réponse en courant traduit pour l'essentiel des phénomènes de relaxation et donc l'effet de la non stationnarité du système. Comme le représente la courbe en pointillés sur la figure unique, le spectre en amplitude I du module de la DFT du courant présente habituellement une forte réponse à basse fréquence à des échelons de tension.

Par contre, la réponse à une excitation sinusoïdale de fréquence f_m d'un système stationnaire se traduit par une raie unique à la fréquence f_m . En pratique, cette réponse correspond

d'une part à la réaction du système à l'excitation à la fréquence f_m , d'autre part à la contribution des effets de relaxation.

L'avantage de l'utilisation de la transformée de Fourier est que le spectre monofréquence lié à l'excitation sinusoidale est superposé au spectre lié à l'échelon de tension.

Selon la présente invention, une fois les considérations ci-dessus prises en compte, on propose de soustraire de la réponse en intensité à la fréquence f_m la contribution due aux relaxations, évaluée à partir de l'analyse de la DFT aux fréquences adjacentes à f_m . En effet, la transformée de Fourier pour des fréquences f_{m-1} et f_{m+1} du système ne correspondra qu'aux phénomènes de non stationnarité et on considérera que la valeur de l'amplitude liée aux non stationnarités pour une fréquence f_m est la moyenne des valeurs pour les deux fréquences adjacentes.

Ainsi, la présente invention propose :

- de placer un système électrochimique dans un état de tension choisi et de lui appliquer une excitation sinusoidale monofréquence de faible amplitude,

- de mesurer, sans attendre la stabilisation du système, l'amplitude du courant et de la tension à des intervalles de temps réguliers immédiatement après l'application de la tension tandis que l'excitation sinusoidale est appliquée, et

- de calculer d'une part la transformée de Fourier discrète de la tension pour la fréquence f_m de l'excitation et d'autre part la DFT du courant pour la valeur f_m et pour deux valeurs de fréquence f_{m-1} et f_{m+1} adjacentes à la fréquence f_m , et

- de calculer la valeur de l'impédance complexe à la fréquence f_m à partir de la valeur de la TFD de la tension pour la fréquence f_m et d'une valeur corrigée de la TFD du courant tenant compte des TFD calculées pour les fréquences f_{m-1} , f_m et f_{m+1} .

On calculera l'amplitude corrigée I^* de la transformée de Fourier discrète du courant en valeur réelle et en valeur imaginaire par les deux équations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Re}[I^*(f_m)] &= \text{Re}[I(f_m)] - \{\text{Re}[I(f_{m+1})] + \text{Re}[I(f_{m-1})]\} / 2 \\ 5 \quad \text{Im}[I^*(f_m)] &= \text{Im}[I(f_m)] - \{\text{Im}[I(f_{m+1})] + \text{Im}[I(f_{m-1})]\} / 2 \end{aligned}$$

La valeur de l'impédance corrigée des effets de non stationnarité est alors :

$$Z(f_m) = E(f_m) / I^*(f_m)$$

avec $I^*(f_m) = \text{Re}[I^*(f_m)] + j\text{Im}[I^*(f_m)]$

10 Dès le relevé des points effectué pour la fréquence f_m , on pourra appliquer un signal sinusoïdal à une nouvelle fréquence et effectuer un nouveau relevé, et ainsi de suite.

Un avantage du présent procédé est qu'il rend possible une analyse correcte d'impédance sur des systèmes électro-
15 chimiques non stationnaires notamment aux très basses fréquences. En même temps, un gain de temps considérable est obtenu pour des systèmes qui se stabilisent lentement car avec la correction selon l'invention, il n'est plus nécessaire d'attendre la stabilisation après une mise sous tension du
20 système pour démarrer une analyse d'impédance.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de détermination de l'impédance complexe $Z(f_m)$ d'un système électrochimique non stationnaire, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

mettre le système dans un état de tension choisi et lui
 5 appliquer un signal sinusoïdal de fréquence f_m ,
 mesurer immédiatement après des valeurs successives de la tension et du courant à des intervalles de temps réguliers ΔT ,

calculer les transformées de Fourier discrètes de la
 10 tension ($E(f)$) et du courant ($I(f)$), la transformée de la tension étant calculée pour la seule fréquence f_m du signal sinusoïdal et la transformée du courant étant calculée pour la fréquence f_m et pour deux fréquences adjacentes f_{m-1} et f_{m+1} de part et d'autre de la fréquence f_m , et

15 calculer l'impédance selon la formule suivante :

$$Z(f_m) = E(f_m) / I^*(f_m)$$

où I^* désigne un courant corrigé tel que :

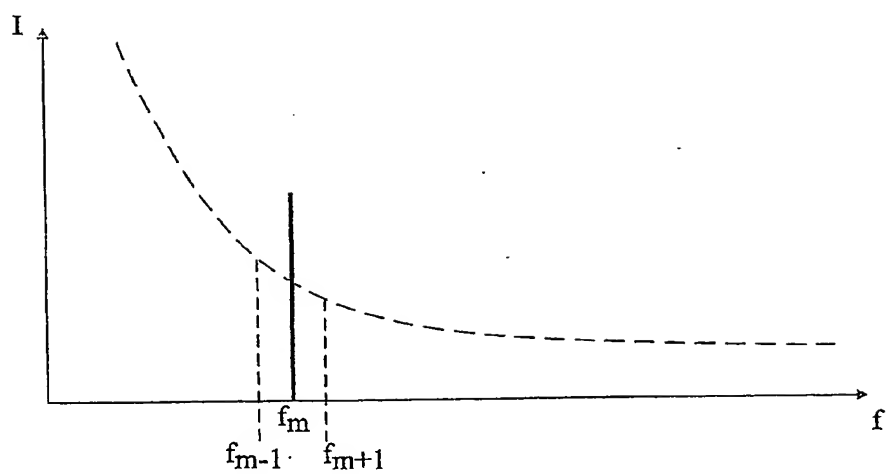
$$\text{Re}[I^*(f_m)] = \text{Re}[I(f_m)] - \{\text{Re}[I(f_{m+1})] + \text{Re}[I(f_{m-1})]\} / 2$$

$$\text{Im}[I^*(f_m)] = \text{Im}[I(f_m)] - \{\text{Im}[I(f_{m+1})] + \text{Im}[I(f_{m-1})]\} / 2$$

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est répété pour une succession de fréquences d'excitation.

1er dépôt

1/1



Figure



1er dépôt

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

Réservé à
L'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE 15 JUIL 2002
LIEU 38 INPI GRENOBLE
N° D'ENREGISTREMENT 0208897

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier :

(facultatif) B5655

⑤ MANDATAIRE

Nom

Prénom

Cabinet ou Société

Cabinet Michel de Beaumont

N° de pouvoir permanent et/ou
de lien contractuel

ADRESSE

Rue

1 Rue Champollion

Code postal et ville

38000

GRENOBLE

N° de téléphone (facultatif)

04.76.51.84.51

N° de télécopie (facultatif)

04.76.44.62.54

Adresse électronique (facultatif)

cab.beaumont@wanadoo.fr

⑥ INVENTEUR (S)

Les inventeurs sont les demandeurs

☐ Oui☒ Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur (s) séparée

⑧ RAPPORT DE RECHERCHE

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat

☒

ou établissement différé

☐

Paiement échelonné de la redevance

Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques

☐ Oui☒ Non⑨ RÉDUCTION DU TAUX DES
REDEVANCES

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)☐ Requête antérieure à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou
indiquer sa référence) :Si vous avez utilisé l'imprimé "Suite", indiquez
le nombre de pages jointes⑩ SIGNATURE DU DEMANDEUR
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)Michel de Beaumont
Mandataire n° 92-1016VISA DE LA PREFECTURE
OU DE L'INPI

D.R.GR

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

BEST AVAILABLE COPY

reçue le 18/06/03



DÉPARTEMENT DES BREVETS
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75300 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION,
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) PAGE N°1/ 1

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B5655	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02/08897	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDÉ DE DÉTERMINATION DE L'IMPÉDANCE D'UN SYSTÈME ÉLECTROCHIMIQUE			
LE(S) DEMANDEUR(S): INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE			
DESIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite "Page N°1/1" S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Prénoms & Nom		Bogdan PETRESCU	
ADRESSE	Rue	89 rue Saint Laurent	
	Code postal et ville	38000	GRENOBLE, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Prénoms & Nom		Jean-Pierre Petit	
ADRESSE	Rue	40 rue Saint Robert	
	Code postal et ville	38120	SAINT EGREVE, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Prénoms & Nom		Jean-Claude Poignet	
ADRESSE	Rue	5 rue des Pératières	
	Code postal et ville	38400	SAINT MARTIN D'HERES, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE (S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Michel de Beaumont Mandataire n° 92-1016 Le 16 juin 2003			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.